

210-724

AU 136

48402

JA 0026191

FEB 1984

<p>84-071848/12 D15 J01 KAGA-05.08.82 KAGAKU GIJUTSU SHIN *J5 9026-191-A 05.08.82-JP-136781 (10.02.84) C02f-01/62 Treating waste soln. contg. heavy metals and organic cpds. - using iron salt type aggregating agent</p>	D(4-B5, 4-B6) J(1-D, 1-F1) 178
<p>C84-030937</p> <p>Method comprises adding an iron salt type aggregating agent consisting of a ferrous salt and a ferric salt to a waste soln. contg. heavy metals and organic cpds. so as to adjust oxidn-redn. potential value of the waste soln. to 480-540 mV, adding alkali to the resulting soln. to give pH 7-10 to obtain pptes. consisting of <math>\text{Fe}_3\text{O}_4</math> <math>\text{FeOOH}</math>, absorbing the heavy metals and the organic cpds. of the waste soln. with the pptes., and sepg. the pptes. from the soln. to obtain a purified soln. (5pp Dwg.No.0/3)</p>	

⑩ 日本国特許庁 (JP)

⑪ 特許出願公開

⑫ 公開特許公報 (A)

昭59—26191

⑬ Int. Cl.<sup>3</sup>  
C 02 F 1/62  
1/58

識別記号  
CDV

庁内整理番号  
6923—4D  
6923—4D

⑭ 公開 昭和59年(1984)2月10日

発明の数 1  
審査請求 有

(全 5 頁)

⑮ 鉄塩凝集剤を使用する廃液の処理方法

藤沢市本町2-9-9

⑯ 特 願 昭57-136781

⑰ 発 明 者 石原浩次

⑱ 出 願 昭57(1982)8月5日

東京都江戸川区西小松川町11-9

⑲ 発 明 者 池田三郎

⑳ 出 願 人 財団法人科学技術振興会

浦安市美浜4-1-808

東京都港区三田四丁目17番25号

㉑ 発 明 者 中野善雄

㉒ 代 理 人 弁理士 小原二郎 外1名

明 細 書

1. 発明の名称

鉄塩凝集剤を使用する廃液の処理方法

2. 特許請求の範囲

(1) 廃液に対してORP値が460～540mVとなる範囲の第一鉄塩溶液と第二鉄塩溶液との混合液を加え、次いで前記混合液を加えた廃液中の全酸根に対して1当量以上のアルカリまたはその水溶液を加えて前記廃液中から重金属および/または有機物を除去することを特徴とする前記廃液の処理方法。

(2) 重金属を含有する廃液に対してこの廃液中に含有される全重金属イオンの総モル数の2～10倍の量の鉄イオンを含有するORP値が460～530mVとなる範囲の第一鉄塩溶液と第二鉄塩溶液との混合液を加えることを特徴とする前記特許請求の範囲第1項記載の廃液の処理方法。

(3) 重金属廃液以外の有機物を含有する廃液に対してこの廃液中のSS量に応じ鉄イオン(約

180g Fe/L)を含有するORP値が460～540mVなる範囲の第一鉄塩溶液と第二鉄塩溶液との混合液を0.2～1.5%加えることを特徴とする前記特許請求の範囲第1項記載の廃液の処理方法。

3. 発明の詳細な説明

本発明は廃水の処理方法に係り、特に鉄塩凝集剤を使用して廃水中から各種重金属および/または有機物を除去する廃水の処理方法に関する。

従来、各種重金属を含有する廃液の処理方法としては塩化第二鉄、硫酸アルミニウム、ポリ塩化アルミニウム等の無機凝集剤を加えアルカリで中和して各種重金属を水酸化物として凝集、沈殿させ分離除去する方法が通常とられている。しかし、このような方法では得られる金属水酸化物のスラッジの嵩が大きく沈降速度が小さいのでそれらの処理が容易ではなかつた。

また水酸化第一鉄の酸化によつて $\text{Fe}_3\text{O}_4$ または $\text{FeOOH}$ 等を生成させて重金属イオンを結晶格子

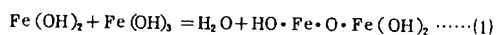
中に取り込むかあるいは結晶粒子に吸着させて除去する方法が知られており、このフェライト化法によれば黒色強磁性のフェライトに取り込まれもしくは吸着された金属のスラッジの性状により処理が極めて容易になるというすぐれた利点を得られる。しかし、従来のフェライト化法は酸化のために長時間の空気吹込みおよび加温を必要とし、実験室規模でのバッチ処理にはともかく大量の廃液を連続的に処理する工業的用途には全く適していない。

本発明者等はこのような従来フェライト化法の欠点を解消する方法として第一鉄塩溶液の酸化に次亜塩素酸ナトリウム、過酸化水素または臭素水等の酸化剤を用いる廃液の処理方法を先に提案したが（特願昭56-143059号）、その後種々の実験および研究の結果、前記特定の酸化剤を用いることなく同様な効果の得られるすぐれた廃液処理方法を発見し本発明を完成するに至った。

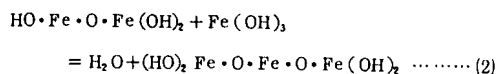
すなわち、本発明の廃液処理方法は、廃液に

りのものであると考えられる。

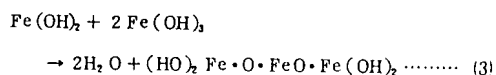
水酸化第一鉄および第二鉄が等モルのとき：



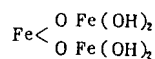
水酸化第一鉄および第二鉄のモル比が1：2のとき：



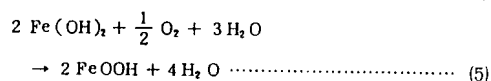
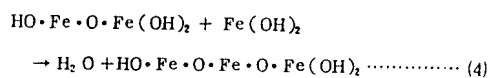
すなわち



(3)式右辺の水和フェロジックオキサイドは次の如き水合フェラスフェライトと考えられる：



その他



以上の他いろいろの形態の水和フェロジックオ

対してORP値が460～540mVなる範囲の第一鉄塩溶液と第二鉄塩溶液との混合液を加え、次いで前記混合液を加えた廃液中の全酸根に対し1当量以上のアルカリまたはその水溶液を加えることにより前記廃液中から重金属および／または有機物を除去することを特徴とする。

すなわち、各種重金属を含む廃液および／または動植物油、血液等の有機物を混濁状態で含む廃液に対して、所定のORP値を示す第一鉄塩溶液と第二鉄塩溶液との混合物を加え、次いでアルカリによつてpHを7～10にすると、 $\text{Fe}_3\text{O}_4$ 、 $\text{FeOOH}$ 等が生成され、前記廃液中の重金属および／または有機物が生成した結晶格子中に取り込まれるかまたは吸着されて廃液中から効果的に除去されることが発見された。

前記第一鉄塩溶液および第二鉄塩溶液の混合液をアルカリで中和する際水酸化第一鉄および水酸化第二鉄が同時に沈殿する。ここでフェライトが生成される基礎反応の詳細は必ずしも明らかではないが、その概要はたとえば次の通

キサイドの存在が知られているが一応簡略に表示すれば上記の通りである。

たとえば廃液中に2価の重金属 $\text{M}^{2+}$ が存在していると、 $\text{Fe}^{2+}$ との置換によつてフェライト $\text{MFe}_2\text{O}_4$ 、水和フェロジックオキサイドあるいは水和フェラスヒドロフェライト等が生成される。この他廃液中の重金属は結晶粒子の吸着によつても廃液中から除去される。

また、食堂、屠殺場等からの廃液中に混濁状態で含まれている動植物油、血液等の有機物も前記水和フェロジックオキサイドあるいは水和フェラスヒドロオキシ化合物の強力な吸着によつて除去され、廃液は無色透明な放流可能な状態にまで処理される。

ここで前記フェライト処理に用いる第一鉄塩溶液と第二鉄塩溶液との混合液は各溶液の濃度が種々異なつていても混合液のORP値が特定の値をとるものについては液中に存在する第一鉄イオンと第二鉄イオンとのモル比は常に一定となる。第1図ないし第3図に示すように、種々

の濃度の第一塩化鉄溶液に第二塩化鉄溶液を加えた場合の混合液のORP値の変化をプロットして得られたグラフによれば、特定のORP値についての夫々の場合の $\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}$ のモル比はほぼ一定である。第1～3図中、縦軸はORP電位(mV)を示し、横軸は第一塩化鉄溶液に対して加えられる第二塩化鉄溶液の量(cc)を示す。第1図は2.50モルの第一鉄溶液に3.44モルの第二鉄溶液を、第2図は1.50モルの第一鉄溶液50ccに2.5モルの第二鉄溶液を、また第3図は3.05モルの第一鉄溶液60ccに2.60モルの第二鉄溶液を加えた場合の混合液のORP値の変化を示す。ここで各混合液をそのORP値、たとえば490mVの点についてみると $\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}$ のモル比はいずれも約0.71～0.72でほぼ正確に一致している。

本発明の方法によつて重金属を廃液中から除去する場合には、第一鉄塩溶液と第二鉄塩溶液との混合液(以下フェロジック液という)を廃液中に含まれる重金属イオンの総モル数に対して2～30倍の範囲の鉄イオンを含むような量

(通常約180g $\text{Fe}/\text{L}$ )で処理することが好ましく、この場合のフェロジック液のORP値は460～530mV、より好ましくは490～510mVを中心とした液がえらばれる。重金属の種類および濃度にもよるがこの鉄イオンの増大と共に金属除去効果も増大するが生成するスラッジの処理の点からみて実際には重金属イオンの総モル数に対して鉄イオンの量を6～8倍程度とすることが好ましい。

食堂廃水や屠場廃水等のように有機物を混濁して含む廃液の処理の場合には有機物の種類や量に応じてフェロジック液をORP値が460～540mV、より好ましくは500～520mVとなるような範囲のフェロジック液(約180g $\text{Fe}/\text{L}$ )をSS量に応じて廃液に対し0.2～1.5%となる量で用いることが好ましい。

本発明の方法によれば、廃液の処理に際し、何等長時間にわたる空気酸化や加熱を必要としないので大量の廃液を簡単な設備によつて連続的にかつ迅速に処理することができる。特に本

発明の方法では鉄塩凝集剤のフェライト化のために何等特定の酸化剤を必要とせず、使用する鉄塩溶液は多くの場合、たとえば塩化第二鉄液製造工場で大量に且つ容易に得られるものであるから処理コストを著しく低減させることができる。また処理のために加えられる第一鉄塩および第二鉄塩溶液の混合液は処理される廃液に適したORP値に制御することによつて夫々の廃液処理に最も適したフェロジック液を供給することができる。

以下本発明の方法を具体的な各種廃液の処理に適用した場合の効果を実施例によつて説明する。

#### 実施例Ⅰ

グラビヤ工場の塩化第二鉄エッチング水洗廃液の処理

$\text{Cu}$ : 96ppm、 $\text{Cr}$ : 2.8ppm、 $\text{Fe}$ : 111ppm、 $\text{SS}$ : 65ppm、 $\text{pH}$ : 2.7の組成の塩化第二鉄エッチング水洗廃液1Lに対し、ORP値495mVの塩化第一鉄および第二鉄の混合液(フェロジック

液:  $\text{Fe}$ 含量180g $\text{Fe}/\text{L}$ ) 6ccを添加し、次いで $\text{NaOH}$ 液によつて $\text{pH}$ 9.5にした。これによつて黒色の帯磁性物質が得られ、これらを凝集、沈澱させて分離した上澄液の組成は $\text{Cu}$ : 0.12ppm、 $\text{Cr}$ : 0.02ppm、 $\text{Fe}$ : 0.15ppm、 $\text{SS}$ : 8ppmであつた。

#### 実施例Ⅱ

ノギス製造工場のステンレス鋼の塩化第二鉄液エッチング水洗廃液の処理

$\text{Cr}$ : 21.3ppm、 $\text{Ni}$ : 45.5ppm、 $\text{Fe}$ : 320ppm、 $\text{SS}$ : 242ppmの組成の塩化第二鉄水洗廃液1Lに対し、ORP値495mVのフェロジック液( $\text{Fe}$ 含量180g $\text{Fe}/\text{L}$ ) 8ccを添加し、次いで $\text{NaOH}$ 液によつて $\text{pH}$ 10にした。これによつて黒色の帯磁性物質が得られ、これらを凝集、沈澱させて分離した上澄液の組成は、 $\text{Cr}$ : 0.25ppm、 $\text{Ni}$ : 0.2ppm、 $\text{Fe}$ : 0.2ppm、 $\text{SS}$ : 11ppmであつた。

#### 実施例Ⅲ

プリント基板工場の総合廃液の処理

銅基板エッチングにおける塩化第二鉄液およびアルカリエッチャントの廃液、銅基板の過硫

酸アンモニウム前処理液、各種メッキ工程の水  
洗廃液ならびに現像廃液およびレジスト剥離廃  
液を含む総合廃液の組成は、Cu: 58 ppm、Zn:  
8 ppm、Pb: 4.5 ppm、Fe: 60 ppm、SS: 32 ppm、  
pH: 4.0であつた。この廃液 1 L に対して ORP 値  
495 mV のフェロジック液 (Fe 含量 180 g/L)  
10 cc を添加し、次いで NaOH 液によつて pH 10.5  
にした。一般に廃水中にアンモニア塩が存在す  
るときは処理後に Cu がアンモニア錯塩としてな  
お数 ppm 程度残存することになるが、フェロジ  
ック液で処理する時はこのようなおそれもなく  
生成した黒色の帯磁性物を凝集、沈澱させて分  
離した上澄液の組成は次の通りであつた。  
Cu: 0.2 ppm、Zn: 0.05 ppm、Pb: 0.11 ppm、  
Fe: 0.4 ppm、

#### 実施例 IV

##### 食堂廃液の処理

食堂から排出される洗剤、動植物油ならびに  
澱粉質を含有する廃液であつて N-ヘキサン抽  
出物 860 ppm、SS: 1023 ppm、pH: 7.2 の外観

微白濁の液 1 L に対して、ORP 値 515 mV のフェ  
ロジック液 (Fe 含量 176 g/L) 12 cc を添加攪拌  
し、次いで NaOH 液によつて pH 9.0 にした。この  
際、生成された黒色の帯磁性物質に凝集剤を加  
えて凝集、沈澱させ、得られた無色透明の上澄  
液について N-ヘキサン抽出試験を行なつた結  
果、抽出物は検出されなかつた。

#### 実施例 V

##### 冷凍食品工場廃液の処理

馬鈴薯を主原料としてコロツケ等を製造する  
工場の廃液から 2 段金網で薯皮や細片等の滓を  
除去した廃液は外観が乳白色不透明で pH 7.1 で  
ありその COD は 1040 ppm であつた。この廃液 1 L  
に対し ORP 値 515 mV のフェロジック液 (Fe 含  
量 176 g/L) 10 cc を添加し、次いで NaOH 液によ  
つて pH 9.0 にした。この際生成された黒色の帯  
磁性物質を凝集、沈澱分離させた液は無色透明  
でありこの液の COD は 22 ppm であつた。

#### 実施例 VI

##### 屠殺場廃液の処理

汚物を除去した後の処理すべき廃液は薄桃色  
半透明の外観を呈し、pH: 6.9、BOD: 2700 ppm、  
COD: 1000 ppm、SS: 1000 ppm であつた。この  
種の廃液は通常は活性汚泥法によつて処理され  
ているが、処理後もなお 100~200 ppm の BOD  
を示しさらに稀釈あるいは活性炭処理等を必要  
としていた。このような廃液 1 L に対して ORP  
値 515 mV のフェロジック液 (Fe 含量 176 g/L)  
10 cc を加えた。次いで NaOH 液によつて pH 8.5  
にした。生成される黒色の帯磁性物質を凝集、  
沈澱分離した後の液は無色透明であり BOD は  
90 ppm であつた。この液の pH を 4 まで減少させ  
て活性炭で処理したところその BOD は 20 ppm で  
あつた。

#### 4. 図面の簡単な説明

第 1 図ないし第 3 図は本発明方法に用いるフ  
ェロジック液中の  $\text{Fe}^{2+}/\text{Fe}^{3+}$  のモル比と ORP 値  
との関係を示すグラフである。

